

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/087515 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/00**

**AKRAM, Mustafa** [DE/DE]; Zylberbergstrasse 14,  
22457 Hamburg (DE). **TANAKA, Hiroshi** [JP/JP];  
1-15-3, Banba, Urawa City, Saitama Prefecture (JP).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/04275**

(74) **Anwalt: FOITZIK, Joachim, Kurt**; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patent (VTP), 40191 Düsseldorf (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. April 2002 (18.04.2002)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AU, JP, US.

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 209 14.2 27. April 2001 (27.04.2001) DE

**Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): HANS SCHWARZKOPF GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Hohenzollernring 127, 22763 Hamburg (DE).

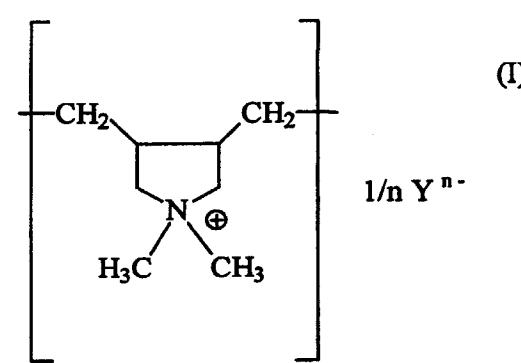
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): WOLFF, Wolfgang** [DE/DE]; Neue Strasse 36, 22941 Bargteheide (DE).

(54) **Title: ACTIVE INGREDIENT COMBINATIONS FOR HAIR-DYEING AGENTS**

(54) **Bezeichnung: PFLEGENDE WIRKSTOFFKOMBINATION FÜR HAARFÄRBEMITTEL**



(57) **Abstract:** The invention relates to agents used for colouring keratin fibres, which contain, in addition to dyes and/or intermediate dye products, an active ingredient combination comprising (A) at least one silicon oil and/or one silicon gum and (B) at least one polymer, containing at least one monomer unit of formula (I), wherein n represents a whole number between 1 and 3 and Y represents a physiologically acceptable anion. The inventive agent is characterised in that it improves the hold, wet compatibility and shine of the treated fibres, especially in Asian hair.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend neben Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten eine pflegende Wirkstoffkombination aus (A) mindestens einem Silikonöl und/oder einem Silikongum und (B) mindestens einem Polymer, enthaltend mindestens eine Monomer-  
einheit der Formel (I), wobei n steht für eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und Y steht für ein physiologisch verträgliches Anion. Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich dadurch aus, dass sie den Griff, die Nasskämmbarkeit sowie den Glanz der behandelten Fasern, insbesondere bei asiatischen Haaren, verbessern.

### **„Pflegende Wirkstoffkombination für Haarfärbemittel“**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft Haarfärbemittel, die eine pflegende Wirkstoffkombination enthalten, sowie ein Verfahren zur Färbung unter Verwendung dieser Wirkstoffkombination.

Menschliches Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle.

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus. Häufig werden auch Kombinationen von Oxidationsfarbstoffen und direktziehenden Farbstoffen zur Erzielung spezieller Nuancen eingesetzt. Die Oxidationsfärbemittel zeichnen sich durch hervorragende, lang anhaltende Färbeergebnisse aus.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel empfindlich, so daß eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintreten kann.

Ein Nachteil derartiger temporärer Färbungen liegt darin begründet, daß diese Färbungen sich zu dem natürlichen Haarton hinzu addieren und somit nur Nuancen ermöglichen, die dunkler als der Ausgangston sind. Daher werden auch Färbemittel auf Basis von direkt ziehenen Farbstoffen häufig in Kombination mit Oxidationsmittelzubereitungen angewendet, um neben der eigentlichen Färbung den Ausgangsfarnton der Fasern aufzuhellen.

Beide Prozesse bedingen daher den Einsatz starker Oxidationsmittel wie beispielsweise Wasserstoffperoxid-Lösungen. Dies kann das zu färbende Haar schädigen. Diesen Schädigungen muß dann mit entsprechenden Pflegeprodukten entgegengewirkt werden.

Es ist daher seit langem üblich, die Haare einer speziellen Nachbehandlung zu unterziehen. Dabei werden, üblicherweise in Form einer Spülung, die Haare mit speziellen Wirkstoffen, beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen oder speziellen Polymeren, behandelt. Durch diese Behandlung werden je nach Formulierung Kämmbarkeit, Halt und Fülle der Haare verbessert und die Splißrate verringert.

Weiterhin wurden in jüngster Zeit sogenannte Kombinationspräparate entwickelt, um den Aufwand der üblichen mehrstufigen Verfahren, insbesondere bei der direkten Anwendung durch den Verbraucher, zu verringern.

Diese Präparate enthalten neben den üblichen Komponenten, beispielsweise zur Färbung der Haare, zusätzlich Wirkstoffe, die früher den Haarnachbehandlungsmitteln vorbehalten waren. Der Konsument spart somit einen Anwendungsschritt; gleichzeitig wird der Verpackungsaufwand verringert, da ein Produkt weniger gebraucht wird.

Die im Rahmen derartiger Kombinationspräparate einsetzbaren Wirkstoffe müssen insbesondere hinsichtlich ihrer Stabilität hohen Ansprüchen genügen, da die Färbecremes üblicherweise einen hohen pH-Wert und die Oxidationsmittelzubereitungen einen niedrigen pH-Wert aufweisen. Ferner sind Unverträglichkeiten der verschiedenen Wirkstoffe untereinander und somit eine geringe Lagerstabilität zu vermeiden.

Im Rahmen der Anmeldungen DE-A-199 14 927, DE-A-199 14 926 und DE-A-44 08 506 wurden bereits derartige Wirkstoffkombinationen zum Einsatz in oxidativen Färbemitteln vorgeschlagen. Dennoch lassen auch diese Mittel, insbesondere auf schwer zu pflegenden Fasern, wie beispielsweise japanischem Haar, noch einige Wünsche hinsichtlich der pflegenden Eigenschaften offen.

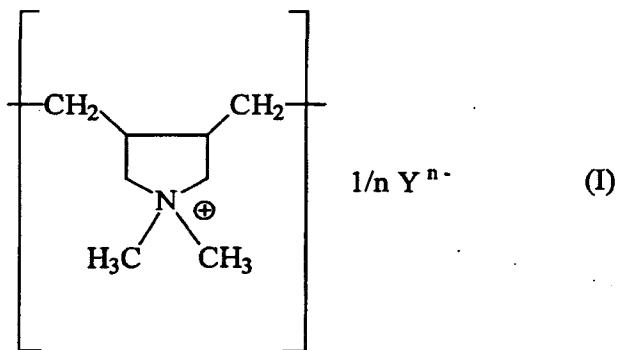
Es besteht daher weiterhin ein Bedarf an Wirkstoffen beziehungsweise Wirkstoffkombinationen mit guten pflegenden Eigenschaften und guter biologischer Abbaubarkeit, bei denen unerwünschte Kumulationen auf dem Haar ausgeschlossen sind.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, daß eine Wirkstoffkombination aus Silikonölen und speziellen Polymeren die oben erwähnten Nachteile nicht aufweist und gleichzeitig den Griff, die Naßkämmbarkeit sowie den Glanz der behandelten Fasern, insbesondere bei asiatischen Haaren, verbessert.

Ferner zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel durch ihre gute Applizierbarkeit aus, das heißt, daß die Mittel eine Konsistenz aufweisen, die eine gute Haftung an den Fasern ermöglicht und nicht zu dünnflüssig ist. Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Wirkstoffkombination auch einen überraschenden Synergismus hinsichtlich der verdickenden Eigenschaften aufweist.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend neben Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten eine pflegende Wirkstoffkombination aus

- (A) mindestens einem Silikonöl und/oder einem Silikongum und
- (B) mindestens einem Polymer, enthaltend mindestens eine Monomereinheit der Formel (I)



wobei n steht für eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und Y steht für ein physiologisch verträgliches Anion.

Unter keratinischen Fasern werden erfahrungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare verstanden.

Physiologisch verträgliche Anionen sind erfahrungsgemäß beispielsweise Chlorid, Bromid, Sulfat, Phosphat, Acetat, Propionat, Citrat und Lactat. Das Chlorid ist ein erfahrungsgemäß bevorzugtes Anion.

Obwohl es erfahrungsgemäß bevorzugt ist, wenn beide Komponenten der Wirkstoffkombination in die Färbecreme eingearbeitet sind, kann die Komponente (A) in einer weiteren Ausführungsform auch in der Oxidationsmittelzubereitung enthalten sein. Das Mittel enthaltend die erfahrungsgemäße Wirkstoffkombination ergibt sich in dieser Ausführungsform dann erst nach Mischung der beiden Komponenten.

Erfahrungsgemäß geeignete Silikone oder Silikongums sind insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte, quaternierte oder auch anionische Derivate.

Beispiele für solche Silikone sind:

- Oligomere Polydimethylcyclosiloxane (INCI-Bezeichnung: Cyclomethicone), insbesondere die tetramere und die pentamere Verbindung, die als Handelsprodukte DC 344 bzw. DC 345 von Dow Corning vertrieben werden,

- Hexamethyl-Disiloxan (INCI-Bezeichnung: Hexamethyldisiloxane), z. B. das unter der Bezeichnung Abil® K 520 vertriebenen Produkt,
- Polymere Polydimethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Dimethicone), z. B. die unter der Bezeichnung DC 200 von Dow Corning vertriebenen Produkte,
- Polyphenylmethylsiloxane (INCI-Bezeichnung: Phenyl Trimethicone), z. B. das Handelsprodukt DC 556 Fluid von Dow Corning,
- Silicon-Glykol-Copolymere (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol), z. B. die Handelsprodukte DC 190 und DC 193 von Dow Corning,
- Ester sowie Partialester der Silicon-Glykol-Copolymere, wie sie beispielsweise von der Firma Fanning unter der Handelsbezeichnung Fancorsil® LIM (INCI-Bezeichnung: Dimethicone Copolyol Meadowfoamate) vertrieben werden,
- Dimethylsiloxane mit Hydroxy-Endgruppen (INCI-Bezeichnung: Dimethiconol), z. B. die Handelsprodukte DC 1401 und Q2-1403 von Dow Corning,
- aminofunktionelle Polydimethylsiloxane und hydroxylaminomodifizierte Silicone (INCI-Bezeichnung: u. a. Amodimethicone und Quaternium-80), wie die Handelsprodukte XF42-B1989 (Hersteller GE Toshiba Silicones) Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 939 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt),
- anionische Silikonöle, wie beispielsweise das Produkt Dow Corning® 1784.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfundungsgemäßen Zubereitungen eine Kombination aus einem flüchtigen und einem nichtflüchtigen Silikon. Flüchtig im Sinne der Erfindung sind solche Silikone, die ein Flüchtigkeit aufweisen, die gleich oder größer als die Flüchtigkeit des cyclischen, pentameren Dimethylsiloxans ist. Solche Kombinationen sind auch als Handelsprodukte (z. B. Dow Corning® 1401, Dow Corning® 1403 und Dow Corning® 1501, jeweils Mischungen aus einem Cyclomethicone und einem Dimethiconol) erhältlich.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Komponente (A) ein Dialkylpolysiloxan oder eines seiner Derivate eingesetzt. Bevorzugt sind die Alkylgruppen Methyl, Ethyl, i-Propyl und n-Propyl. Dimethylpolysiloxan oder eines seiner Derivate wird besonders bevorzugt eingesetzt. Bevorzugt sind die Derivate der Dialkylpolysiloxane, die aminofunktionell sind, die aminofunktionellen Derivate des Dimethylpolysiloxans sind besonders bevorzugt. Ein ganz besonders bevorzugtes Derivat ist unter der INCI-Bezeichnung Amodimethicone im Handel erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten die Silikone bevorzugt in Mengen von 0,05 – 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 – 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Anwendungszubereitung.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Komponenten (B) der erfindungsgemäßen pflegenden Wirkstoffkombination um kationische Polymere. Dies sind insbesondere die Homopolymere der Dimethyldiallylammoniumsalze (entsprechend den Monomereinheiten der Formel (I)) sowie die Copolymeren der Dimethyldiallylammoniumsalze mit Estern und Amiden von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammonium-chlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Komponenten (B) der erfindungsgemäßen pflegenden Wirkstoffkombination um amphotere Polymere. Dies sind insbesondere die Copolymeren der Dimethyldiallylammoniumsalze (entsprechend den Monomereinheiten der Formel (I)) mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Die Copolymeren mit Acrylsäure sind besonders bevorzugt. Das unter dem Handelsnamen Merquat® 280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Copolymer, INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-22) vertriebene Produkt ist ein Beispiel für derartige Polymere.

Ferner sind solche amphoteren Copolymeren besonders bevorzugt, die neben den Monomereinheiten der Formel (I) und den Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureeinheiten wei-

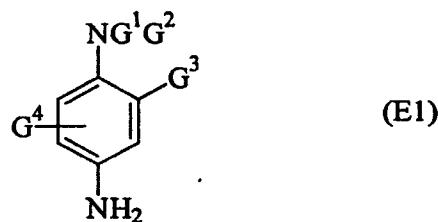
terhin noch mindestens ein nichtionisches Comonomer enthalten. Beispiele für derartige nichtionische Comonomere sind die Ester oder Amide von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure. Das unter der Handelsbezeichnung Merquat® Plus 3330 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Acrylamid-Terpolymer, INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-39) vertriebene Produkt ist ein Beispiel für ein derartiges bevorzugtes Polymer.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel mindestens ein Farbstoffvorprodukt. Hinsichtlich der in den erfindungsgemäßen Färbemitteln eingesetzten Farbstoffvorprodukte unterliegt die vorliegende Erfindung keinerlei Einschränkungen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können als Farbstoffvorprodukte

- Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler- oder Kuppler-Typ, und
- Vorstufen naturalanaloger Farbstoffe, wie Indol- und Indolin-Derivate, sowie Mischungen von Vertretern dieser Gruppen enthalten.

Als Farbstoffvorprodukt enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel bevorzugter Weise mindestens eine Entwicklerkomponente. Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

- $G^1$  steht für ein Wasserstoffatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist;
- $G^2$  steht für ein Wasserstoffatom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen ( $C_1$ - bis  $C_4$ )-Alkoxy-( $C_1$ - bis  $C_4$ )-alkylrest oder einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist;
- $G^3$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom-, Iod- oder Fluoratom, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen  $C_2$ - bis  $C_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkoxyrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Acetylaminoalkoxyrest, einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Mesylaminoalkoxyrest oder einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Carbamoylaminoalkoxyrest;
- $G^4$  steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest oder
- wenn  $G^3$  und  $G^4$  in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende  $\alpha,\omega$ -Alkylendioxogruppe, wie beispielsweise eine Ethylendioxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (E1) sind insbesondere die Aminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Monoalkylaminogruppen,  $C_1$ - bis  $C_4$ -

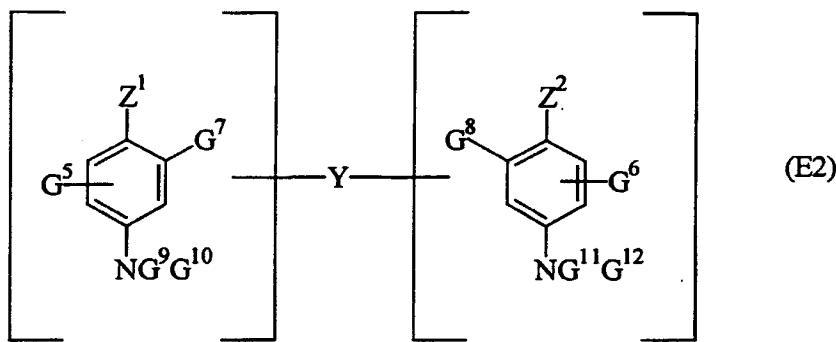
Dialkylaminogruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Trialkylammoniumgruppen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

Besonders bevorzugte p-Phenyldiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2-Chlor-p-phenyldiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenyldiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenyldiamin, 2,6-Diethyl-p-phenyldiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenyldiamin, N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin, N,N-Diethyl-p-phenyldiamin, N,N-Dipropyl-p-phenyldiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-methyl-anilin, 4-N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-amino-2-chloranilin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, 2-Fluor-p-phenyldiamin, 2-Isopropyl-p-phenyldiamin, N-(β-Hydroxypropyl)-p-phenyldiamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenyldiamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenyldiamin, N,N-(Ethyl,β-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin, N-(β,γ-Dihydroxypropyl)-p-phenyldiamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenyldiamin, N-Phenyl-p-phenyldiamin, 2-(β-Hydroxyethoxy)-p-phenyldiamin, 2-(β-Acetylaminoethoxy)-p-phenyldiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenyldiamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenyldiaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenyldiamin und N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenyldiamin.

Es kann erfungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

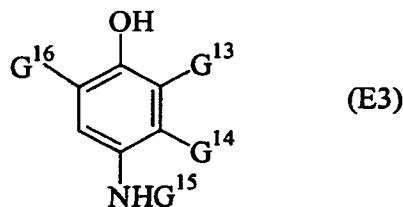
- $Z^1$  und  $Z^2$  stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder  $\text{NH}_2$ -Rest, der gegebenenfalls durch einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, durch einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Hydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung  $Y$  substituiert ist oder der gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung  $Y$  steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- $G^5$  und  $G^6$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung  $Y$ ,
- $G^7$ ,  $G^8$ ,  $G^9$ ,  $G^{10}$ ,  $G^{11}$  und  $G^{12}$  stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung  $Y$  oder einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest, mit den Maßgaben, daß
  - die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung  $Y$  pro Molekül enthalten und
  - die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N'-Bis-(4-aminophenyl)-te-tramethylendiamin, N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N'-Diethyl-N,N'-bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-pipera-zin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei:

- G<sup>13</sup> steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylaminorest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkoxyrest, einen C<sub>1</sub>- bis

C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylrest oder einen (Di-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylamino)-(C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, und

- G<sup>14</sup> steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest oder einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Cyanoalkylrest,
- G<sup>15</sup> steht für Wasserstoff, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Monohydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G<sup>16</sup> steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethoxy)-phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethyl-phenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β-hydroxyethyl-aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 4-Amino-2,6-dichlorphenol, 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-2-(diethyl-aminomethyl)-phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

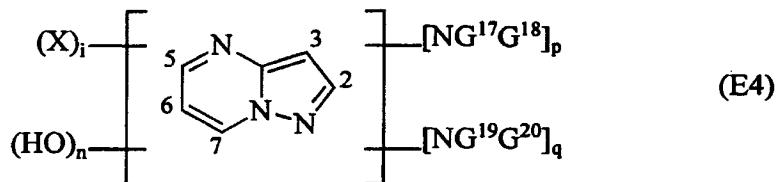
Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4'-Methoxyphenyl)-amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethyl-amino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Tri-aminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE-A-38 43 892, DE-A-41 33 957 und Patentanmeldungen WO-A-94/08 969, WO-A-94/08 970, EP-A-740 931 und DE-A-195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorbenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-( $\beta$ -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-( $\beta$ -aminoethyl)-amino-1,3-dimethyl-pyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



wobei:

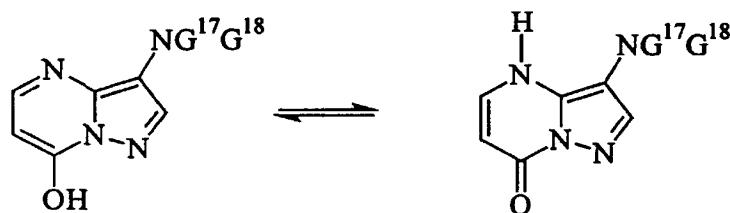
- $G^{17}$ ,  $G^{18}$ ,  $G^{19}$  und  $G^{20}$  unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, der gegebenenfalls durch ein Acetyl-Ureid- oder einen Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkylamino-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen Di-[(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkyl]-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl- oder einen Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-[Hydroxyalkyl]-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylrest,
- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylrest, einen C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylrest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Aminoalkylrest, einen (C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-Alkylamino-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkylrest, einen Di-[(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-alkyl]-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl- oder einen Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-[Hydroxyalkyl]-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Di-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-hydroxyalkyl)-aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,
- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
- p hat den Wert 0 oder 1,
- q hat den Wert 0 oder 1 und
- n hat den Wert 0 oder 1,

mit der Maßgabe, daß

- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
- wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG<sup>17</sup>G<sup>18</sup> und NG<sup>19</sup>G<sup>20</sup> belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG<sup>17</sup>G<sup>18</sup> (oder NG<sup>19</sup>G<sup>20</sup>) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Aminopyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

- 2,6-Dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
  - 3-Amino-7-dimethylamino-2,5-dimethylpyrazol-[1,5-a]-pyrimidin;
- sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomerisches Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel kationische Farbstoffvorprodukte vom Kuppler- und/oder Entwicklertyp enthalten, wie sie beispielsweise in den Offenlegungsschriften WO-A1-99/03 819, WO-A2-99/03 834, WO-A1-99/03 836, WO-A1-99/48 856, WO-A1-99/48 874, WO-A1-99/48 875, WO-A2-00/42 971, WO-A1-00/42 979, WO-A1-00/42 980, WO-A1-00/43 356, WO-A1-00/43 367, WO-A1-00/43 368, WO-A1-00/43 386, WO-A1-00/43 388, WO-A1-00/43 389, WO-A1-00/43 396, EP-A1-0 984 006, EP-A1-0 984 007 und EP-A1-0 989 128 beschrieben werden.

Besonders bevorzugte kationische Farbstoffvorprodukte sind

[2-(2',5'-Diamino-phenoxy)-ethyl]-diethyl-methyl-ammonium-chlorid,  
[2-(4'-Amino-phenylamino)-propyl]-trimethyl-ammonium-chlorid,  
[4-(4'-Amino-phenylamino)-pentyl]-diethyl-(2-hydroxyethyl)-ammonium-chlorid,  
1-{[5'-Amino-2'-(2"-hydroxyethylamino)-phenylcarbamoyl]-methyl}-1,4-dimethyl-piperazin-1-i um-chlorid,  
1,4-Bis-1-{3-[3'-(2",5"-diamino-phenoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um}-butan-dichlorid,  
1,3-Bis-[3'-(2",5"-diamino-phenoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um-chlorid  
N,N'-Bis-[3-N-methyl-4-N-(4'-amino-anilin)-ethyl]-1,1,4,4-tetramethyl-diammonium-1,3-propan-dibromid,  
1,3-Bis-1-{3-{3'-(4"-amino-3"-methyl-anilin)-N-propyl}}-3H-imidazol-1-i um}-propan-dichlorid  
1,3-Bis-1-{3-[(4"-amino-anilin)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-i um}-propan-dichlorid  
1,3-Bis-1-{3-[(4"-amino-2"-methyl-anilin)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-i um}-propan-dichlorid

3-[3-(4'-Amino-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
[3-(2',5'-Diamino-phenoxy)-propyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[3-(4'-Amino-3'-methyl-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[3-(4'-Amino-2'-methyl-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
1-[2-(4'-Amino-2'-methoxy-phenylamino)-ethyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[3-(4'-Amino-2'-fluoro-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[3-(4'-Amino-2'-cyano-phenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[2-(2',5'-Diamino-phenyl)-ethyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
1-{2-[(4'-Amino-phenyl)-ethyl-amino]-ethyl}-3-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
N,N-Bis-[2-(3'-methyl-3H-imidazol-1-iium)-ethyl]-4-amino-anilin-chlorid  
3-[2-(4'-Amino-phenylamino)-butyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
[2-(2',4'-Diamino-phenoxy)-ethyl]-diethyl-methyl-ammonium-chlorid  
1-[3-(2',4'-Diamino-phenoxy)-propyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
1-[(3'-Hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
1,4-Bis-1-{3-[3-(2',4'-diamino-phenoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iium}-butan-dichlorid  
3-[(3'-Hydroxy-4'-methansulfonylamino-phenylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[(3',5'-Dichloro-2'-hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
1-[(3',5'-Dichloro-2'-hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-1,4-dimethyl-piperazin-1-iium-chlorid  
3-[(4'-Acetylamino-2'-hydroxy-phenylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
4-{3-[(3'-Hydroxy-naphthalen-2'-carbonyl)-amino]-propyl}-4-methyl-morpholin-4-iium-iodid  
3-[(1'-Hydroxy-naphthalen-2'-ylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[(5'-Acetylamino-1'-hydroxy-naphthalen-2'-ylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid  
3-[(1'-Hydroxy-5'-methanesulfonylamino-naphthalen-2'-ylcarbamoyl)-methyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-iium-chlorid

[3-(4'-Amino-2',5'-dimethyl-2H-pyrazol-3'-ylamino)-propyl]-(2-hydroxyethyl)-dimethylammonium-chlorid

1,3-Bis-[(2'-hydroxy-4'-methyl-phenylcarbamoyl)-methyl]-3H-imidazol-1-ium-chlorid

1-[2-(6'-Amino-benzo[1,3]dioxol-5'-ylamino)-ethyl]-3-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid

3-[2-(6'-Amino-benzo[1,3]dioxol-5'-ylamino)-ethyl]-1-(4-{3-[2-(6"-amino-benzo[1,3]dioxol-5"-ylamino)-ethyl]-3H-imidazol-1-ium}-butyl)-3H-imidazol-1-ium-dichlorid

3-[3-(3'-Amino-5'-methyl-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7'-ylamino)-propyl]-1-(2-hydroxyethyl)-3H-imidazol-1-ium-chlorid

1,3-Bis-1-{3-{3-[(2'-amino-anilin)-N-propyl]}-3H-imidazol-1-ium}-propan-dibromid

N,N'-Bis-[3-N-(2'-amino-anilin)-N-propyl]-1,1,3,3-tetramethyl-diammonium-1,3-propan-dibromid

3-[3-(2'-Aminophenylamino)-propyl]-1-methyl-3H-imidazol-1-ium-chlorid

[2-(2'-Aminophenylamino)-ethyl]-trimethylammonium-chlorid und

3-(4'-Hydroxy-1'-methyl-1H-indol-5'-ylmethyl)-1-methyl-pyridinium-methosulfat.

Weiterhin sind erfindungsgemäß Färbemittel bevorzugt, die als Farbstoffvorprodukt mindestens eine Kupplerkomponente enthalten. Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolone-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlor-resorcin, 4-Chlor-resorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin und 2-Methyl-4-chlor-5-aminophenol.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind:

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetylarnino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihy-

- droxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
  - m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxy-ethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
  - o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoësäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
  - Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
  - Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
  - Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
  - Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
  - Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
  - Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
  - Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
  - Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder

- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

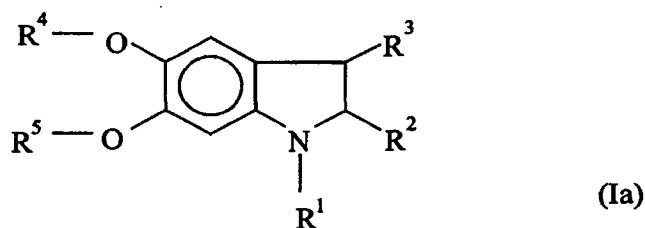
Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Sofern es sich bei den Farbstoffvorprodukten um Amino-Verbindungen handelt, lassen sich aus diesen in üblicher Weise die bekannten Säureadditionssalze herstellen. Alle Aussagen dieser Schrift und demgemäß der beanspruchte Schutzbereich beziehen sich daher sowohl auf die in freier Form vorliegenden Verbindungen als auch auf deren wasserlösliche, physiologisch verträgliche Salze. Beispiele für solche Salze sind die Hydrochloride, die Hydrobromide, die Sulfate, die Phosphate, die Acetate, die Propionate, die Citrate und die Lactate.

Die Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwickler-/Kupplertyp sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Als Farbstoffvorprodukte sind weiterhin Vorstufen naturanaloger Farbstoffe erfindungsgemäß bevorzugt. Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt Indole und Indoline eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform enthalten die Färbemittel mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfärbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (Ia),



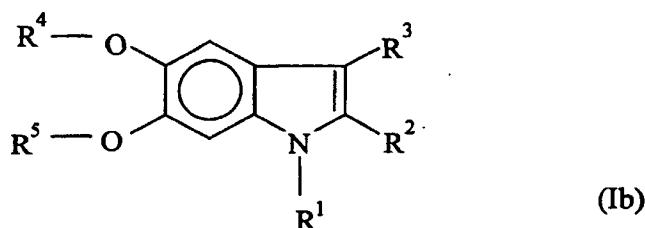
in der unabhängig voneinander

- $R^1$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe oder eine  $C_2$ - $C_4$ -Polyhydroxyalkylgruppe,
- $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine  $-COOH$ -Gruppe, wobei die  $-COOH$ -Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,
- $R^4$  steht für Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, und
- $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen, sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfärbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (Ib),



in der unabhängig voneinander

- R<sup>1</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Polyhydroxyalkylgruppe,
- R<sup>2</sup> steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- R<sup>3</sup> steht für Wasserstoff oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe,
- R<sup>4</sup> steht für Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R<sup>6</sup>, in der R<sup>6</sup> steht für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, und
- R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen,
- sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-

Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, das Indolin- oder Indolderivat in Haarfärbemitteln in Kombination mit mindestens einer Aminosäure oder einem Oligopeptid einzusetzen. Die Aminosäure ist vorteilhafterweise eine  $\alpha$ -Aminosäure; ganz besonders bevorzugte  $\alpha$ -Aminosäuren sind Arginin, Ornithin, Lysin, Serin und Histidin, insbesondere Arginin.

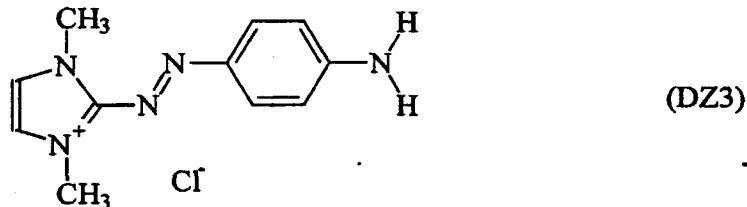
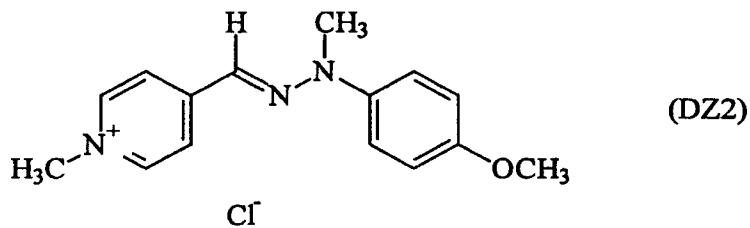
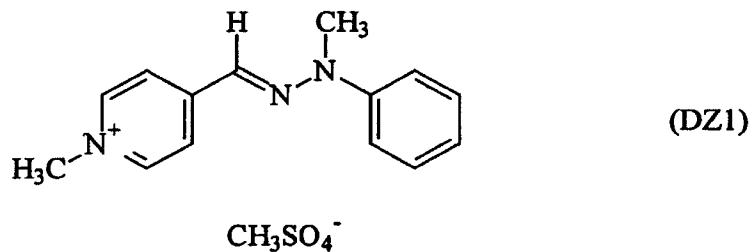
In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Färbemittel mindestens einen direktziehenden Farbstoff. Dabei spielt es für die erfindungswesentliche Lehre keine Rolle, ob das Färbemittel nur auf direktziehenden Farbstoffen basiert oder ob es diese zur Erzielung der gewünschten färberischen Effekte in Kombination mit den oben genannten Farbstoffvorprodukten enthält.

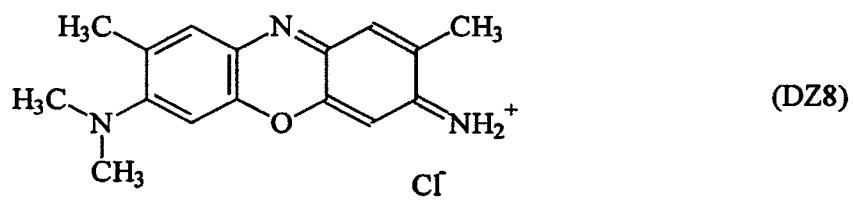
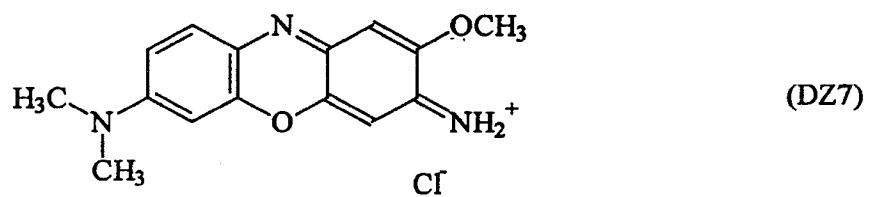
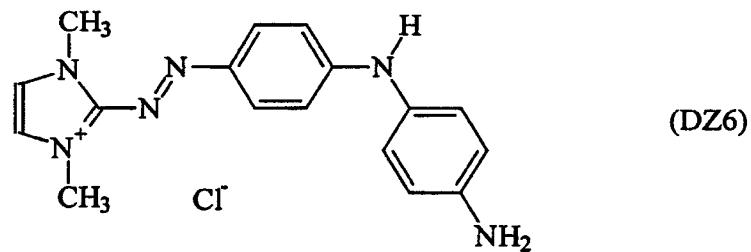
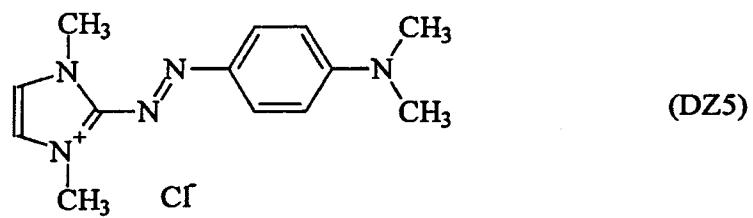
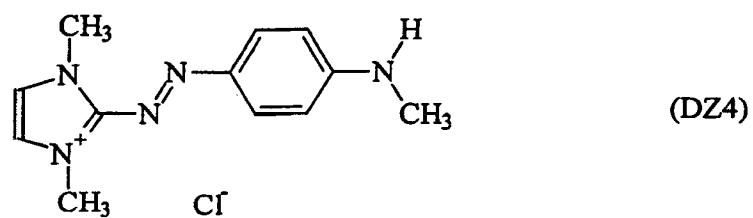
Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenyldiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow 12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9 und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

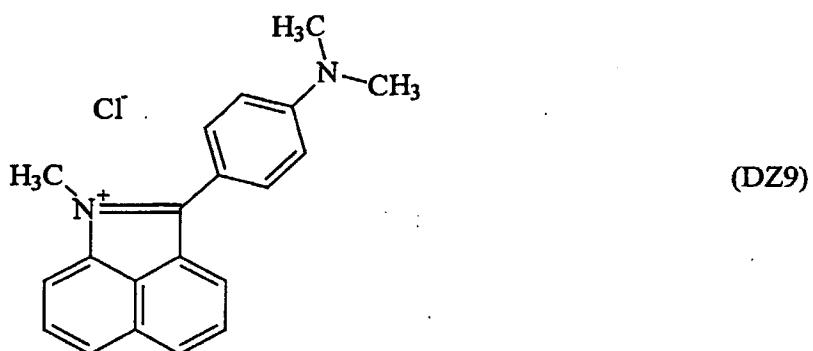
Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

- (i) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (ii) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (iii) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (iii) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:







Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5) sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (iii).

Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind, enthalten.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärbe- und -tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, *The Science of Hair Care*, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „*Dermatology*“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel,

1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine. Bevorzugte Alkalisierungsmittel sind Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von  $\omega$ -Aminosäuren wie  $\omega$ -Aminocapronsäure als Alkalisierungsmittel ist möglich. Ammoniak ist ein ganz besonders bevorzugtes Alkalisierungsmittel.

Erfolgt die Ausbildung der eigentlichen Haarfarben im Rahmen eines oxidativen Prozesses, so können übliche Oxidationsmittel wie insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat verwendet werden. Die Oxidation mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel kann allerdings bevorzugt sein. Weiterhin ist es möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen, wobei die Enzyme sowohl zur Erzeugung von oxidierenden Per-Verbindungen eingesetzt werden als auch zur Verstärkung der Wirkung einer geringen Menge vorhandener Oxidationsmittel. So können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind dabei Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin sei das Vorgehen genannt, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10 aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Unabhängig davon, welches der oben genannten Vorgehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gewählt wird, kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  und  $Al^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Mn^{2+}$ . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

Unabhängig von der Art des Färbemittels, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, das Färbemittel unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittelzubereitung zu vermischen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern bei dem eines der erfindungsgemäßen Mittel unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittelzubereitung vermischt wird, die resultierende An-

wendungszubereitung auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zunächst reine Färbecreme auf das Haar aufgetragen und nach einer Einwirkungszeit ein Mittel, erhältlich durch Mischung der eigentlichen Färbecreme mit der Oxidationsmittelzubereitung.

Ein dritter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, bei dem eines der erfindungsgemäßen Mittel auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkungszeit eine zweite Zubereitung, die unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung eines der erfindungsgemäßen Mittel mit einer Oxidationsmittelzubereitung erhalten wird, auf die Fasern aufgebracht wird und nach einer Einwirkungszeit die Fasern gründlich gespült werden.

Obwohl prinzipiell alle in der Haarfärbung bekannten Oxidationsmittel eingesetzt werden können, ist Wasserstoffperoxid erfindungsgemäß bevorzugt. Die Oxidationsmittelzubereitung auf Basis des Wasserstoffperoxids weist vorzugsweise einen pH-Wert von 1 bis 6, insbesondere von 2 bis 4, auf. Unmittelbar vor der Anwendung werden üblicherweise die Farbstoff(vorprodukt)zubereitung und die Oxidationsmittelzubereitung in einem Mengenverhältnis von 4:1 bis 1:3, insbesondere von 2:1 bis 1:1, vermischt. Die resultierende Anwendungszubereitung sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12, insbesondere von 9 bis 11, aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 10 und 60°C, insbesondere zwischen 15 und 40 °C, liegen. Die Anwendung erfolgt bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut. Zur Verkürzung der Einwirkungszeit beziehungsweise zur Verbesserung des Färbeergebnisses kann eine Anwendung unter Wärmezufuhr, beispielsweise unter einer Wärmehaube erfolgen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 60, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Anwendungszubereitung mindestens eine weitere quaternäre Ammoniumverbindung. Diese quaternäre Ammoniumverbindung kann erfindungsgemäß Bestandteil der Färbecreme und/oder der Oxidationsmittelzubereitung sein. Es ist aber erfindungsgemäß bevorzugt, daß die weitere quaternäre Ammoniumverbindung Bestandteil der Oxidationsmittelzubereitung ist.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Behenyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Stearyltrimethylammoniumchlorid ist besonders bevorzugt.

Weitere bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind aber auch die sogenannten Esterquats. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quaternäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalzen von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropylalkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75, Dehyquart® C-4046, Dehyquart® L80 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Weitere erfindungsgemäß bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind die Alkylamidoamine. Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe

stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Ein vierter Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein 2-Komponenten-Kit zur Färbung keratinischer Fasern, umfassend eine erste Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 sowie eine zweite Zubereitung, enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens eine weitere quaternäre Ammoniumverbindung.

Im Bezug auf die im Rahmen dieses Gegenstandes einsetzbaren Oxidationsmittel und weiteren quaternären Ammoniumverbindungen sei auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten diese Mittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel R-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,

- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel R-O(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>H, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

- $C_{12}$ - $C_{22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_8$ - $C_{22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel  $R^1O-(Z)_X$ . Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest  $R^1$  enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-Stearyl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest  $R^1$  enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen  $R^1$

- im wesentlichen aus  $C_8$ - und  $C_{10}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - und  $C_{14}$ -Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus  $C_8$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus  $C_{12}$ - bis  $C_{16}$ -Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talo-

se und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabino-se und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $\text{-COO}^{(-)}$ - oder  $\text{-SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethyl-ammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethyl-ammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Amino-

gruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminooethylaminopropionat und das C<sub>12-18</sub>-Acylsarcosin.

Neben den oben bereits genannten quaternären Ammoniumverbindungen stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside dar.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetallocide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren ver-

wendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Ferner können die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt noch einen weiteren konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat® 734 und Gafquat® 755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol sowie die unter den Bezeichnungen
  - Polyquaternium-2,
  - Polyquaternium-17,
  - Polyquaternium-18 und
  - Polyquaternium-27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Linoleamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate, Cocamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate und Stearamidopropyl PG-Dimonium Chloride Phosphate bekannten Substanzen. Diese werden beispielsweise von der Firma Mona unter den Handelsbezeichnungen Phospholipid EFA®, Phospholipid PTC® sowie Phospholipid SV® vertrieben.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johanniskernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Töne wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,

- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine,
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B<sub>3</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuss, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA,  $\beta$ -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,

- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft,
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie die eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung näher erläutern.

### Beispiele

Die folgenden Angaben verstehen sich, soweit nichts anderes vermerkt ist in Gewichtsprozent.

Es wurden die folgenden Färbecremes 1 bis 8 hergestellt:

Beispiel 1:

Rohstoff	Menge
Wäßrige Ammoniumcarbopollösung (1%ig)	15,0
Lanette® E <sup>1</sup>	0,70
Natriumlaurylethersulfat (27%ige wäßrige Lösung)	4,40
PEG 400	0,60
Kaliumoleat (12,5%ige wäßrige Lösung)	3,00
Titandioxid	0,50
Cetylstearylalkohol 50/50	12,00
Eumulgin® B2 <sup>2</sup>	3,00
Eutanol® G <sup>3</sup>	2,00
Cutina® AGS <sup>4</sup>	2,00
Cutina® GMS-SE <sup>5</sup>	2,00
XF42-B1989 <sup>6</sup>	1,50
Kalilauge (50%ig in Wasser)	0,48
Tetrasodium EDTA	0,40
Natriumsulfit	0,10
Ascorbinsäure	0,05
Merquat Plus® 3330 <sup>7</sup>	2,00
Parfüm	0,50
Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)	6,00
Aerosil® 200 <sup>8</sup>	0,25
p-Toluylendiamin-sulfat	0,460
Resorcin	0,200
m-Aminophenol	0,026
2,6-Diaminopyridin	0,010
2,4-Diaminophenoxyethanol-dihydrochlorid	0,012
Wasser	ad 100

- <sup>1</sup> Cetylstearylalkoholsulfat-Natrium-Salz (INCI-Bezeichnung: Sodium Cetylstearyl Sulfate) (Cognis)
- <sup>2</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20-EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (Cognis)
- <sup>3</sup> 2-Octyldodecylalkohol (INCI-Bezeichnung: Octyldodecanol) (Cognis)
- <sup>4</sup> Ethylenglykoldistearat (INCI-Bezeichnung: Glycol Distearate) (Cognis)
- <sup>5</sup> Glycerinmono-distearat-Kaliumstearat-Gemisch auf pflanzlicher Basis (INCI-Bezeichnung: Glyceryl Stearate SE) (Cognis)
- <sup>6</sup> aminofunktionelles Silicon (INCI-Bezeichnung: Amodimethicone) (GE-Toshiba – Silicones)
- <sup>7</sup> Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylicsäure-Acrylamid-Terpolymer (ca. 9,5% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Polyquaternium-39) (Nalco)
- <sup>8</sup> pyrogene Kieselsäure (INCI-Bezeichnung: Silica) (Degussa)

## Beispiele 2 bis 4:

Beispiel	2	3	4
Rohstoff	Menge	Menge	Menge
Wäßrige Ammoniumcarbopollösung (1%ig)	15,00	15,00	15,00
Lanette® E	0,70	0,70	0,70
Natriumlaurylethersulfat (27%ige wäßrige Lösung)	4,40	4,40	4,40
PEG 400	0,60	4,60	4,60
Kaliumoleat (12,5%ige wäßrige Lösung)	3,00	3,00	3,00
Titandioxid	0,50	0,50	0,50
Cetylstearylalkohol 50/50	12,00	12,00	12,00
Eumulgin® B2	3,00	3,00	3,00
Eutanol® G	2,00	2,00	2,00
Cutina® AGS	2,00	2,00	2,00
Cutina® GMS-SE	2,00	2,00	2,00
XF42-B1989	1,50	1,50	1,50
Kalilauge 50%	1,00	--	--
Tetrasodium EDTA	0,40	0,40	0,40
Natriumsulfit	0,15	--	--
Ascorbinsäure	0,10	0,05	0,05
Merquat Plus® 3330	2,00	2,00	2,00
Parfüm	0,50	0,50	0,60
AMP-100 <sup>9</sup>	--	3,94	7,80
Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)	6,00	6,00	7,50
Aerosil® 200	0,25	0,25	0,25
p-Aminophenol	0,200	--	--
p-Toluylendiamin-sulfat	0,960	--	--
Resorcin	0,450	--	--
m-Aminophenol	0,030	--	--
5-Amino-2-methylphenol	0,060	--	--
1,2-Diamino-4-nitrobenzol	--	0,350	0,400
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

<sup>9</sup> 2-Amino-2-methylpropanol (INCI-Bezeichnung: Aminomethyl Propanol) (CSC Chemie)

## Beispiel 5:

Rohstoff	Menge
Wäßrige Ammoniumcarbopollösung (1%ig)	15,00
Lanette® E	0,70
Natriumlaurylethersulfat (27%ige wäßrige Lösung)	4,40
PEG 400	0,60
Kaliumoleat (12,5%ige wäßrige Lösung)	3,00
Titandioxid	0,50
Cetylstearylalkohol 50/50	12,00
Eumulgin® B2	3,00
Eutanol® G	2,00
Cutina® AGS	2,00
Cutina® GMS-SE	2,00
XF42-B1989	1,50
Kalilauge (50%ig in Wasser)	0,28
Tetrasodium EDTA	0,40
Natriumsulfit	0,10
Ascorbinsäure	0,05
Merquat Plus® 3330	2,00
Parfüm	0,50
AMP-100	5,00
Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)	6,50
Aerosil® 200	0,25
p-Aminophenol	0,015
p-Toluylendiamin-sulfat	0,260
5-Amino-2-methylphenol	0,250
2,4-Diaminophenoxyethanol-dihydrochlorid	0,020
Wasser	ad 100

## Beispiele 6 bis 8:

Beispiel	6	7	8
Rohstoff	Menge	Menge	Menge
Wäßrige Ammoniumcarbopollösung (1%ig)	15,00	15,00	15,00
Lanette® E	0,70	0,70	0,70
Natriumlaurylethersulfat (27%ige wäßrige Lösung)	4,40	4,40	4,40
PEG 400	0,60	0,60	0,60
Kaliumoleat (12,5%ige wäßrige Lösung)	3,00	3,00	3,00
Titandioxid	0,50	0,50	0,50
Cetylstearylalkohol 50/50	12,00	12,00	12,00
Eumulgin® B2	3,00	3,00	3,00
Eutanol® G	2,00	2,00	2,00
Cutina® AGS	2,00	2,00	2,00
Cutina® GMS-SE	2,00	2,00	2,00
XF42-B1989	1,50	1,50	1,50
Kalilauge (50%ig in Wasser)	1,00	0,60	0,28
Tetrasodium EDTA	0,40	0,40	0,40
Natriumsulfit	0,10	0,10	0,08
Ascorbinsäure	0,10	0,10	0,05
Merquat Plus® 3330	2,00	2,00	2,00
Parfüm	0,50	0,50	0,50
Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)	6,00	6,00	6,00
Aerosil® 200	0,25	0,25	0,25
p-Aminophenol	0,070	0,035	0,024
p-Phenyldiamin-dihydrochlorid	0,780	0,510	0,220
Resorcin	0,540	0,330	0,140
m-Aminophenol	0,085	0,029	0,011
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

## Beispiel 9:

Rohstoff	Menge
Stearyltrimethylammoniumchlorid	0,75
Eumulgin® B2	1,20
Lanette® O <sup>10</sup>	4,00
Propylene Glycol	0,50
Liquid Paraffin	0,50
Turpinal® SL <sup>11</sup>	0,20
Natriumbenzoat	0,10
Phenacetin	0,10
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,04
Wasserstoffperoxid (35%ig in Wasser)	17,00
Wasser	ad 100
pH-Wert	3,0

<sup>10</sup> C<sub>16-18</sub>-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl Alcohol) (Cognis)

<sup>11</sup> 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (ca. 60% Aktivsubstanzgehalt; INCI-Bezeichnung: Etidronic Acid, Aqua (Water)) (Cognis)

Unmittelbar vor der Anwendung wurden die Färbecremes der Beispiele 1 bis 3 und 5 bis 8 jeweils mit der Oxidationsmittelzubereitung gemäß Beispiel 9 im Verhältnis 1:1 vermischt. Im Falle des Beispiels 4 wurde ein Mischungsverhältnis von Färbecreme zu Oxidationsmittelzubereitung gemäß Beispiel 9 von 1:2 eingestellt. Die resultierenden Anwendungszubereitungen wurden jeweils auf eine hellbraune, zu 50% ergraute Normalhaarsträhne aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30min bei 25°C wurde die Strähne mit Wasser ausgespült, nachshampooiert und mit dem Fön getrocknet.

Die erhaltenen Färbungen sind in Tabelle I zusammengefaßt. Alle Strähnen zeichneten sich durch ihre gute Naß- und Trockenkämmbarkeit aus, ließen sich leicht entwirren und wiesen ein angenehmes Volumen und viel Glanz auf.

Tabelle I:

Beispiel	Färbung
1	dunkelblondmatt
2	warmmittelbraun
3	extrahellblondbeige
4	ultrahellblondebeige
5	hellblondviolett
6	hellbraun
7	dunkelblond
8	mittelblond

### Formulierungsbeispiele 10 bis 16:

Tabelle II: Farbmischungen F1 bis F7;

Die Mengenangaben in Tabelle II sind Gew.% und beziehen sich auf die Masse der Färbecremes aus den entsprechenden Beispielen 10 bis 16.

Farbmischung	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Farbstoff	Menge						
p-Aminophenol	-	-	0,18	0,18	-	-	0,30
p-Phenyldiamin x 2 HCl	0,78	0,86	0,90	0,80	0,85	0,85	-
4,4'-Diaminodiphenylamin-sulfat	0,02	-	-	-	-	-	-
p-Toluyldiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	0,30
Resorcin	0,39	0,42	0,40	0,40	0,40	0,85	0,40
m-Aminophenol	0,10	0,05	0,49	0,40	0,13	0,10	-
o-Aminophenol	-	-	0,30	0,20	0,01	0,20	-
2,6-Diaminopyridin	0,01	-	-	-	-	-	-
5-Amino-2-methylphenol	0,02	-	0,10	0,10	0,04	0,04	0,03
m-Phenyldiamin	-	0,01	-	-	-	-	-
Imexine OAJ	-	-	0,01	0,01	-	-	-
1,3-Diamino-4-nitro-benzol	-	-	-	-	-	-	0,10
1,4-Diamino-2-nitro-benzol	-	-	-	-	0,14	0,16	-
1,2-Diamino-4-nitro-benzol	-	-	0,25	0,25	-	-	2,00

## Formulierungsbeispiele 17 bis 19:

Beispiel	17	18	19
Rohstoff	Menge	Menge	Menge
Wäßrige Ammoniumcarbopolösung (1%ig)	15,00	15,00	15,00
Lanette® E	0,70	0,70	0,70
Natriumlaurylethersulfat (27%ige wäßrige Lösung)	4,40	4,40	4,40
PEG 600	0,60	0,60	0,60
Kaliumoleat (12,5%ige wäßrige Lösung)	3,00	3,00	3,00
Titandioxid	0,15	0,15	0,15
Cetylstearylalkohol 50/50	12,00	12,00	12,00
Eumulgin® B2	3,00	3,00	3,00
Eutanol® G	2,00	2,00	2,00
Cutina® AGS	2,00	2,00	2,00
Cutina® GMS-SE	2,00	2,00	2,00
XF42-B1989	1,50	1,50	1,50
Kalilauge (50%ig in Wasser)	0,29	1,00	0,25
Natriumcarbonat, wasserfrei	-	-	-
Diammoniumhydrogenphosphat	-	-	-
Tetrasodium EDTA	0,40	0,40	0,40
Natriumsulfit	0,10	0,10	0,40
Ascorbinsäure	0,05	0,05	0,25
Merquat Plus® 3330	2,00	2,00	2,00
Parfüm	0,50	0,50	0,50
AMP-100	7,80	5,00	-
Monoethanolamin	-	-	4,00
Isopropanolamin	-	-	-
Ammoniak (25%ige wäßrige Lösung)	7,30	6,00	5,60
Aerosil® 200	0,25	0,25	0,25
Farbmischung gemäß Tabelle III	F8	F9	F10
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

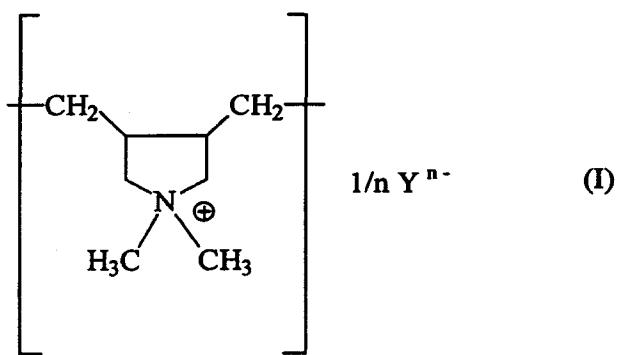
**Tabelle III: Farbmischungen F8 bis F10**

Die Mengenangaben in Tabelle III sind Gew.% und beziehen sich auf die Masse der Färbecremes aus den entsprechenden Beispielen 17 bis 19.

Farbmischung	F8	F9	F10
Farbstoff	Menge	Menge	Menge
p-Aminophenol	-	0,03	0,12
p-Phenylendiamin x 2 HCl	-	0,20	0,10
p-Toluylendiamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,24	-	-
Resorcin	0,03	0,15	0,40
m-Aminophenol	0,03	0,01	-
2,6-Diaminopyridin	0,01	-	-
5-Amino-2-methylphenol	0,03	-	0,05
Imexine OAJ	0,10	-	-
1,3-Diamino-4-nitro-benzol	-	-	0,25

### Patentansprüche

1. Mittel zur Färbung keratinischer Fasern, enthaltend neben Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten eine pflegende Wirkstoffkombination aus
  - (A) mindestens einem Silikonöl und/oder einem Silikongum und
  - (B) mindestens einem Polymer, enthaltend mindestens eine Monomereinheit der Formel (I)



wobei n steht für eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und Y steht für ein physiologisch verträgliches Anion.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein Dialkylpolysiloxan oder eines seiner Derivate eingesetzt wird.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (A) ein Dimethylpolysiloxan oder eines seiner Derivate eingesetzt wird.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) ein aminofunktionelles Derivat des Dialkylpolysiloxans ist.
5. Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) Amodimethicone ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein kationisches Polymer ist.

7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Homopolymer ist aus Monomereinheiten der Formel (I) ist.
8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Copolymer aus der Monomereinheit der Formel (I) und Estern oder Amiden von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.
9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Copolymer aus der Monomereinheit der Formel (I) und Acrylamid ist.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein amphoteres Polymer ist.
11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Copolymer aus der Monomereinheit der Formel (I) und Acrylsäure und/oder Methacrylsäure ist.
12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein Copolymer aus der Monomereinheit der Formel (I) und Acrylsäure ist.
13. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) mindestens eine Monomereinheit, ausgewählt aus Estern oder Amiden von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, enthält.
14. Mittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) eine Copolymer aus der Monomereinheit der Formel (I), Acrylsäure und Acrylamid ist.
15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorprodukt mindestens eine Entwicklerkomponente enthält.
16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es als Farbstoffvorprodukt mindestens ein Indol- und/oder Indolinderivat enthält.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Kupplerkomponente enthält.

18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
19. Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß eines der Mittel der Ansprüche 1 bis 18 unmittelbar vor der Anwendung mit einer Oxidationsmittelzubereitung vermischt wird, die resultierende Anwendungszubereitung auf die Fasern aufgebracht wird und nach einer Einwirkungszeit wieder abgespült wird.
20. Verfahren zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß eines der Mittel der Ansprüche 1 bis 18 auf die Fasern aufgetragen wird, nach einer Einwirkungszeit eine zweite Zubereitung, die unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung eines der Mittel der Ansprüche 1 bis 18 mit einer Oxidationsmittelzubereitung erhalten wird, auf die Fasern aufgebracht wird und nach einer Einwirkungszeit die Fasern gründlich gespült werden.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Anwendungszubereitung mindestens eine weitere quaternäre Ammoniumverbindung enthält.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere quaternäre Ammoniumverbindung in der Oxidationsmittelzubereitung enthalten ist.
23. 2-Komponenten-Kit zur Färbung keratinischer Fasern, umfassend eine erste Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 sowie eine zweite Zubereitung, enthaltend mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens eine weitere quaternäre Ammoniumverbindung.